

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-339819

(43)Date of publication of application : 24.12.1996

(51)Int.Cl. H01M 10/12
H01M 2/16
H01M 4/68

(21)Application number : 07-143264 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1995 (72)Inventor : NODA MUNEYOSHI
SUGIYAMA HIROSHI

(54) SEALED LEAD-ACID BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce a trickle charge current, and heighten the effect of anticorrosion alloy of a positive electrode grid so as to attain a long life by reducing oxygen gas absorbing ability at a negative electrode in a sealed lead-acid battery used as an emergency power source and the like.

CONSTITUTION: A separator whose main component is glass fiber is interposed between a paste type positive electrode plate and a negative electrode plate. An apparent density of the separator is set to 160 to 190g/l, and the apparent density of negative electrode active material is set to 3.6 to 4.3g/cc. A positive electrode grid is of Pb-Ca-Sn alloy, and Sn content in the alloy is set to 1.4 to 2.4 percentage by weight.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-339819

(43) 公開日 平成8年(1996)12月24日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/12			H 0 1 M 10/12	K
2/16			2/16	P
4/68			4/68	A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平7-143264	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成7年(1995)6月9日	(72) 発明者	野田 宗良 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	杉山 寛 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 密閉形鉛蓄電池

(57) 【要約】

【目的】 非常用電源等に使用される密閉形鉛蓄電池に関するもので、負極での酸素ガス吸収能力を低下させることにより、トリクル充電電流を下げ、正極格子の耐食性合金の効果を高め長寿命とする。

【構成】 ベースト式の正極板と負極板の間にガラス繊維を主成分としたセバレータを介在させ、セバレータはみかけ密度が160～190g/lに負極活物質はそのみかけ密度が3.6～4.3g/ccとし、正極格子をPb-Ca-Sn合金でその合金中のSnの含有量が1.4～2.4重量%とした。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ペースト式の正極板と負極板の間にガラス繊維を主成分としたセバレータを介在させた密閉形鉛蓄電池であって、みかけ密度が $160 \sim 190 \text{ g/l}$ のセバレータとみかけ密度が $3.6 \sim 4.3 \text{ g/cc}$ の負極活物質を用い、正極板の格子が $\text{Pb}-\text{Ca}-\text{Sn}$ 合金からなり、この合金中の Sn の含有量が $1.4 \sim 2.4$ 重量%であることを特徴とする密閉形鉛蓄電池。

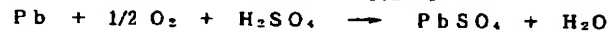
【請求項 2】前記格子合金の量が正極活物質 1 g 当たり $0.6 \sim 1.0 \text{ g}$ である請求項 1 記載の密閉形鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

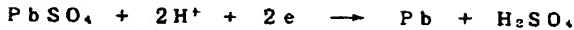
【産業上の利用分野】本発明は無停電電源装置 (UPS) や非常用電源として使用される密閉形鉛蓄電池に関するものである。

【0002】



【0006】

【化 3】



【0007】以上の反応からわかるように正極から発生した酸素ガスがスムーズに負極に移動できるようにセバレータは拡散性のよいものを選択しなければならない。

【0008】また密閉形鉛蓄電池はどのような姿勢、設置方向で用いても希硫酸電解液の電池外への漏れを防ぐためと、極板と電解液との電気化学的接触を保つため、希硫酸電解液は実質的に非流動化されている。このように酸素ガスの拡散と電解液を非流動化する方法として現在多くの場合、ガラス繊維を主成分とした高保液性のセバレータを極板間に配し、このセバレータ中に自由に遊離できない程度に電解液を含浸させる方法（これは通常リテーナ式密閉形鉛蓄電池とよばれる）がとられている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】UPS や非常用電源に用いる鉛蓄電池は、停電時に瞬時に電力を供給できるように常に定電圧充電が行われている。いわゆるトリクル充電又はフロート充電と呼ばれる充電方式をとっている。このような充電時の鉛蓄電池の寿命劣化機構は、トリクル充電により流れる充電電流により、正極格子が腐食されて電導部分の減少、あるいは腐食による格子の伸びにより正極活物質と格子との密着性が低下して、有効な活物質が減少し放電容量が低下することによる。

【0010】密閉形鉛蓄電池の場合、前述したようにトリクル充電時に、密閉化反応に伴う充電電流が流れるため、密閉化反応のない液式鉛蓄電池に比べ大きな充電電流が流れる。そのため正極格子の腐食スピードが速く、寿命が短い。

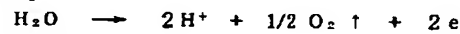
【0011】本発明はこのような課題を解決するもの

*【従来の技術】近年電源設備用鉛蓄電池として補水、比重測定、均等充電等の保守作業が不要で、かつ設置方向を選ばない負極で酸素ガスを吸収除去する負極吸収式の密閉形鉛蓄電池の使用が増加してきた。

【0003】負極吸収式の密閉形鉛蓄電池は、充電末期状態において水の電気分解を抑えるため、負極から水素が発生する電圧より低い電圧に充電電圧を制御し、(化 1) のように正極から発生した酸素ガスを速やかに負極で吸収して水に戻す (化 2) の反応とともに、生成した硫酸鉛を充電により再び金属鉛に還元する反応 (化 3) により、電池の密閉化を可能にしている。以上の各反応を次に示す。

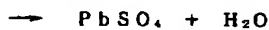
【0004】

【化 1】



【0005】

【化 2】



で、トリクル充電においてその充電電流を下げ、正極格子に耐食性鉛合金を使用することにより、長寿命な密閉形鉛蓄電池を提供することを主たる目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の密閉形鉛蓄電池は、ペースト式の正極板と負極板の間にガラス繊維を主成分としたセバレータを介在させて、みかけ密度が $160 \sim 190 \text{ g/l}$ のセバレータとみかけ密度が $3.6 \sim 4.3 \text{ g/cc}$ の負極活物質をそれぞれ用い、さらに正極格子が $\text{Pb}-\text{Ca}-\text{Sn}$ 合金からなりこの合金中の Sn の含有量を $1.4 \sim 2.4$ 重量%にしたことを特徴とする。

【0013】

【作用】密閉形鉛蓄電池のトリクル充電時の充電電流は、その密閉化能力である負極活物質の酸素吸収能力とセバレータの酸素拡散能力とに左右される。

【0014】セバレータのみかけ密度を $160 \sim 190 \text{ g/l}$ にすることにより、正極から負極への酸素ガスの拡散スピードを低くする。 190 g/l 以上では電解液の保液性が低下し、放電容量が低下する。又 160 g/l 以下ではセバレータの孔径が大きくなり酸素ガスの拡散スピードが高まってトリクル充電時の充電電流が大きくなる。

【0015】又負極活物質のみかけ密度を $3.6 \sim 4.3 \text{ g/cc}$ にすることにより、負極活物質の比表面積を下げ、酸素ガスの吸収能力を低くする。みかけ密度が 4.3 g/cc 以上では、活物質の比表面積が小さすぎて放電能力が低下して好ましくない。又 3.6 g/cc 以下では、活物質の比表面積が広く、酸素ガスの吸収能力が高まってトリクル充電時の充電電流が大きくなる。

【0016】トリクル充電電流を下げるためには、上記

のセバレータおよび負極活物質の両方の条件が揃えることが必要であり、どちらか一方の条件が異なるとバランスがくずれ好ましくない。

【0017】さらにトリクル充電電流を下げるだけでは、正極格子の腐食を十分に抑えることはできない。すなわち正極格子にPb-Ca-Sn合金を用い、この合金中のSn含有量を1.4~2.4重量%にすることにより、正極格子の耐食性が向上する。

【0018】ただしトリクル充電時の充電電流が大きい場合には、このSnの含有量が増えただけで腐食電流が大きすぎて、耐食性に変化はみられない。充電電流の小さい場合のみ、このSn量規定の効果が見られる。

【0019】以上のように、適正なセバレータのみかけ密度及び負極活物質のみかけ密度を選ぶことにより、酸素ガス吸収反応を抑制して充電電流を下げ、さらにこの充電電流の小さな状態にて正極格子合金中のSn含有量を選定することにより、正極格子の耐食性が向上して、トリクル充電使用時の長寿命な密閉形鉛蓄電池となる。

【0020】

【実施例】以下に、本発明による実施例を説明する。

【0021】ペースト式の正、負極板とガラス繊維を主成分とするセバレータを用いて、セバレータのみかけ密度別及び負極活物質のみかけ密度別の電圧、公称容量6V100Ahの電池を作成し、トリクル充電時の充電電流を調べた。

【0022】なおセバレータの繊維径は0.6~1.0μmのものを使用した。図1はセバレータのみかけ密度別、負極活物質のみかけ密度別の6.8V定電圧充電時の充電電流を示しており、横軸は負極活物質のみかけ密度、縦軸は充電電流をそれぞれ示す。

【0023】図1よりセバレータのみかけ密度が160g/l以上でかつ負極活物質のみかけ密度が3.6g/cc以上で充電電流が最も小さくなる。しかしセバレータのみかけ密度が190g/lでは、電解液の保液性が低下して放電容量は85Ahに低下した。また負極活物質のみかけ密度が4.3g/cc以上では、活物質の比表面積が小さくなりすぎ、放電容量が低下して90Ah以下であった。

【0024】またセバレータのみかけ密度が150g/l以下では、負極活物質のみかけ密度が高くなっても、充電電流の大きな変化は見られない。

【0025】これらの現象は以下の内容で説明できる。すなわち、セバレータのみかけ密度が高くなると、その孔径が小さくなり、密閉化のための酸素ガスの拡散が遅くなる。また負極活物質のみかけ密度が高いと、その比表面積が小さくなり、酸素ガスとの反応面積も小さくなるため、酸素ガス吸収能力が低下する。

【0026】これらセバレータと負極活物質との相乗効果により、酸素ガスの拡散、吸収能力が低下し、酸素ガス吸収反応に伴う充電電流が低下する。

【0027】次に以上の試験電池の中から、負極活物質のみかけ密度3.9g/ccで、セバレータのみかけ密度が140g/lと170g/lの2種類（すなわち、充電電流が高いものと、低いもの）の電池を用いて、正極格子合金はPb-Ca-Sn合金とし、それぞれの合金中のSnの含有量を変化させてトリクル寿命試験を行った。

【0028】なおCaの含有量は0.09重量%の一定とした。また寿命試験は雰囲気温度を60℃で行い、トリクル充電電圧を6.8Vの定電圧とした。3週間おきに放電容量を確認し、試験前の放電容量の70%まで容量低下した時点をも寿命とした。

【0029】図2に寿命試験結果を示す。横軸は正極格子合金中のSnの含有量で、縦軸は寿命期間を示す。

【0030】図2からわかるように、充電電流の大きな電池ではSn含有量にあまり関係なく寿命は短かった。しかし充電電流の小さな電池では、Sn含有量が増えると寿命が長くなることがわかる。Snの効果は1.4~2.4重量%が最大で、2.4%以上はその効果の上昇は見られないことがわかる。また寿命になった電池を調査したところ全て充電電流による正極格子の腐食のため有効な活物質が減少して、放電容量が低下していた。なお、Snの含有量の変化による充電電流のちがいは見られなかった。

【0031】Snの効果は充電電流の小さい場合は、正極格子の耐食性を向上させることができ、含有量の増加とともに耐食効果も上がるが、実験的に2.4重量%よりも多くなっても効果の上昇はみられない。しかし充電電流が大きい場合には、Snによる耐食効果よりも充電電流による正極格子の腐食影響の方が大きくSnの効果が見られなかった。

【0032】さらに正極格子重量については、正極活物質1g当たり0.6~1.0gが最適であることがわかった。

【0033】すなわち耐食性が向上しても0.6g以下では、格子が細すぎてすぐに腐食劣化してしまう。

【0034】また、1.0g以上では格子体積が多くなり、正極活物質量の充填できる体積が小さくなるため、取り出せる放電容量が少なくなり好ましくない。

【0035】以上のように本発明は、適正なセバレータのみかけ密度、負極活物質のみかけ密度、正極格子合金中のSn含有量の選定により実現できるものでありその1つが欠けても実現できない。なおこの実施例は6V100Ahの電池で実験したが、原理上からわかるように、電圧・容量に関係なく実現できる。また寿命要因が充電電流による正極格子の腐食であるため、正極活物質の密度や電解液比重には影響を受けない。

【0036】

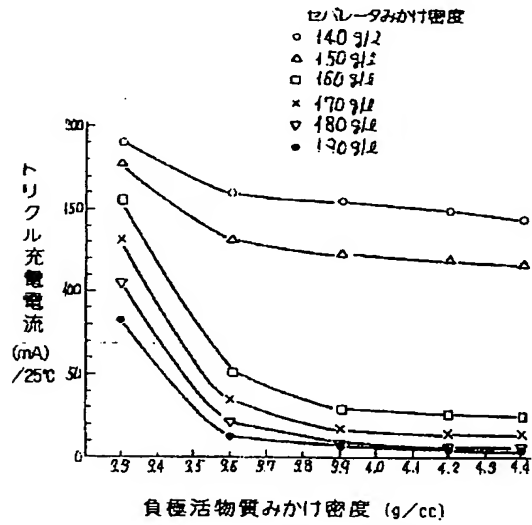
【発明の効果】以上説明したとおり、本発明の密閉形鉛蓄電池を用いれば、トリクル充電の使用方法において長

寿命の密閉形鉛蓄電池を供給することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】セパレータのみかけ密度別、負極活物質のみかけ密度別のトリクル充電時の充電電流の関係を示す図 *

【図1】



*【図2】充電電流が大きい場合と小さい場合の正極格子合金中のSn量別のトリクル充電時の寿命の関係を示す図

【図2】

